



45010.1
PATENT

9307 1754
13318

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

Applicant: Schafer-Sindlinger *et al.*

Examiner: Strickland, J.N.

Serial No.: 09/838,119

Group Art Unit: 1754

Filed: April 20, 2001

Docket No.: 13318 US

For: "A Process and Catalyst for Reducing Nitrogen Oxides"

Kalow & Springut LLP
488 Madison Avenue, 19th Floor
New York, New York 10022

September 22, 2003

Commissioner for Patents
P.O. Box 1450
Alexandria, VA 22313-1450

RECEIVED
SEP 30 2003
GROUP 1700
#11613
3/18/4

TRANSMITTAL OF PRIORITY DOCUMENT

Sir:

Enclosed is a copy of the certified priority document DE 100 20 100.8 for the above-identified application. Please charge any further deficiency or credit any overpayment to deposit account No. 11-0171.

If there are any questions regarding this matter that need to be resolved, the Examiner is respectfully invited to contact the applicant's attorney at the number given below. Thank you for your time and attention to this matter.

Respectfully submitted,

Tor Smeland, Esq.
Registration No.: 43,131
Attorney for Applicant

Telephone No.: (212) 813-1600

Certificate of Mailing Under 37 C.F.R. 1.8

I hereby certify that this correspondence is being deposited on the date shown below with the United States Postal Service as first class mail with sufficient postage in an envelope addressed to Commissioner for Patents, P.O. Box 1450, Alexandria, VA 22313-1450.

(Signature)

(Printed Name of Person Signing Certificate)

Sept. 22, 2003

Date



Prioritätsbescheinigung über die Einreichung einer Patentanmeldung

Aktenzeichen: 100 20 100.8

Anmeldetag: 22. April 2000

Anmelder/Inhaber: dmc2 Degussa Metals Catalysts Cerdec AG, Frankfurt am Main/DE

Bezeichnung: Verfahren und Katalysator zur Reduktion von Stickoxiden

IPC: B 01 D, B 01 J, F 01N

Die angehefteten Stücke sind eine richtige und genaue Wiedergabe der ursprünglichen Unterlagen dieser Patentanmeldung.

München, den 2. April 2001
Deutsches Patent- und Markenamt
Der Präsident
Im Auftrag



Ebert

Verfahren und Katalysator zur Reduktion von Stickoxiden

Beschreibung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Reduktion der in einem mageren Abgas eines
5 Verbrennungsmotors enthaltenen Stickoxide durch selektive katalytische Reduktion an
einem Reduktionskatalysator mittels Ammoniak, wobei ein Bruchteil des im Abgas
enthaltenen Stickstoffmonoxids zu Stickstoffdioxid oxidiert wird, bevor das Abgas zu-
sammen mit Ammoniak über den Reduktionskatalysator geleitet wird.

Das Verfahren der selektiven katalytischen Reduktion (SCR = selective catalytic reduct-
10 ion) wird seit langem im Kraftwerksbereich zur Reduktion der in den Rauchgasen eines
Kraftwerks enthaltenen Stickoxide eingesetzt. Rauchgase von Kraftwerken wirken we-
gen ihres hohen Anteils von Sauerstoff netto oxidierend. Die in ihnen enthaltenen
Stickoxide lassen sich deshalb nur schwer zu Stickstoff reduzieren. Gelöst wurde dieses
Problem durch die sogenannte selektive katalytische Reduktion, bei der das Rauchgas
15 mit Ammoniak vermischt über einen geeigneten Reduktionskatalysator bei Temperatu-
ren zwischen 300 und 550° C geleitet wird. Als Reduktionskatalysatoren werden neben
Vanadium- und Wolframoxid enthaltende Titandioxid-Katalysatoren auch ionenausge-
tauschte Zeolithe wie zum Beispiel ZSM-5, Mordenit, und Faujasit verwendet. Redukti-
onskatalysatoren, die für die selektive katalytische Reduktion geeignet sind, werden im
20 folgenden auch als SCR-Katalysatoren bezeichnet.

Seit einigen Jahren wird versucht, die selektive katalytische Reduktion auch zur Entfer-
nung der Stickoxide aus den Abgasen von Dieselmotoren und mager betriebenen Otto-
Motoren einzusetzen. Auch diese Abgase weisen einen hohen Anteil von bis zu 15 Vol.-
% Sauerstoff auf. Die in ihnen enthaltenen Stickoxide bestehen abhängig vom Betriebs-
zustand des Motors zu 60 bis 95 Vol.-% aus Stickstoffmonoxid.
25

Die bekannten SCR-Katalysatoren haben den Nachteil, dass ihre katalytische Aktivität
für die bei der Autoabgasreinigung vorliegenden hohen Raumgeschwindigkeiten unge-
nügen ist und einer raschen Alterung unterliegt. Bei Vanadiumoxid enthaltenden Ka-
talyseatoren kommt es oberhalb von 700° C zu einem deutlichen Aktivitätsverlust.

30 Gemäß der DE 198 20 682 A1 ist es bekannt, zur Verbesserung der Reduktion der
Stickoxide im mageren Abgas von Verbrennungsmotoren zunächst den Gehalt des Ab-
gases an Stickstoffdioxid auf bis zu 50 Vol.-% anzuheben. Dies geschieht gemäß der

zitierten Offenlegungsschrift durch Oxidation von Stickstoffmonoxid in einer elektrischen Gasentladung zu Stickstoffdioxid. Das so behandelte Abgas wird dann unter Zufuhr eines Reduktionsmittels, bevorzugt Ammoniak, über einen SCR-Katalysator geleitet. Als geeignete SCR-Katalysatoren werden Katalysatoren aus dem Bereich der Kraftwerkseinstückung sowie mit Kupfer-Kationen getauschte ZSM-5 Zeolithe genannt.

Auch gemäß der US 5,891,409 ist es bekannt, dass viele Reduktionskatalysatoren eine höhere Aktivität für die Reduktion von Stickstoffdioxid als für Stickstoffmonoxid besitzen. Daher schlägt die US 5,891,409 vor, zuerst das im mageren Abgas eines Verbrennungsmotors enthaltene Stickstoffmonoxid an einem Oxidationskatalysator zu Stickstoffdioxid zu oxidieren und dann das gebildete Stickstoffdioxid unter Zugabe von Kohlenwasserstoffen als Reduktionsmittel an einem SCR-Katalysator zu Stickstoff, Kohlendioxid und Wasser umzusetzen. Als bevorzugter Reduktionskatalysator wird ein Katalysator aus γ -Aluminiumoxid genannt.

Die WO 99/39809 beschreibt ein System für die Verminderung von Stickoxiden in Verbrennungsabgasen von insbesondere Dieselmotoren, welches aus einem Oxidationskatalysator, der wenigstens ein Teil des Stickstoffmonoxids zu Stickstoffdioxid umsetzt, einem Partikelfilter, einer Quelle für ein Reduktionsmittel wie Ammoniak und einem SCR-Katalysator besteht. Mit diesem System kann die Umsetzung der Stickoxide deutlich verbessert werden. Bevorzugt wird ein SCR-Katalysator auf der Basis eines $V_2O_5/WO_3/TiO_2$ -Katalysators eingesetzt.

Ein Problem der üblicherweise im Kraftwerksbereich eingesetzten $V_2O_5/WO_3/TiO_2$ -Katalysatoren ist die mögliche Emission von flüchtigen, toxischen Vanadiumverbindungen bei höheren Abgastemperaturen. Ein Austausch dieser vanadiumhaltigen Katalysatoren gegen vanadiumfreie Katalysatoren zum Beispiel auf der Basis von mit Übergangsmetallen wie Eisen oder Kupfer ausgetauschten Zeolith-Katalysatoren erscheint wegen der bekannten geringen Alterungsstabilität dieser Katalysatoren nicht geeignet.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es, ein Verfahren zur Reduktion der in einem mageren Abgas enthaltenen Stickoxide durch selektive katalytische Reduktion an einem Reduktionskatalysator mittels Ammoniak anzugeben, welches keine oder gegenüber dem Stand der Technik eine wesentlich verminderte Emission von Vanadiumverbindungen bei hohen Abgastemperaturen aufweist und sich durch eine hervorragende Aktivität und Langzeitstabilität des SCR-Katalysators auszeichnet.

Diese Aufgabe wird gelöst durch ein Verfahren zur selektiven katalytischen Reduktion mittels Ammoniak, wobei ein Teil des im Abgas enthaltenen Stickstoffmonoxids zu Stickstoffdioxid oxidiert wird, bevor das Abgas zusammen mit dem Ammoniak über einen Reduktionskatalysator geleitet wird. Das Verfahren ist dadurch gekennzeichnet, dass der Reduktionskatalysator einen mit Übergangsmetallen ausgetauschten Zeolithen enthält und die Oxidation des Stickstoffmonoxids so geführt wird, dass das Abgas vor Kontakt mit dem Reduktionskatalysator 30 bis 70 Vol.-% Stickstoffdioxid enthält.

Erfindungsgemäß wird in dem Verfahren kein $V_2O_5/WO_3/TiO_2$ -Katalysator eingesetzt. Vielmehr wird ein mit bestimmten Übergangsmetallen ausgetauschter Zeolith-Katalysator verwendet. Bevorzugte Übergangsmetalle sind Chrom, Eisen, Nickel, Kupfer, Cer, Praseodym, Terbium oder Mischungen davon. Als Austauschkomponente kann hierbei auch Vanadium eingesetzt werden, da es im Gitter des Zeolith-Katalysators wesentlich fester gebunden ist, als es bei einem $V_2O_5/WO_3/TiO_2$ -Katalysator der Fall ist. Bevorzugt wird jedoch auf Vanadium als Austauschelement ganz verzichtet.

Es hat sich gezeigt, dass die Erhöhung des Stickstoffdioxidgehaltes im Abgas die Aktivität der genannten Reduktionskatalysatoren deutlich verbessert und auch die Alterung der Katalysatoren verringert. Daneben steigert Stickstoffdioxid auch insbesondere die Aktivität der Katalysatoren bei tiefen Temperaturen. Es wird vermutet, dass diese positive Wirkung des Stickstoffdioxids darauf beruht, dass zum Beispiel die zweiwertigen Kupferionen im Katalysator durch die selektive katalytische Reduktion zu einwertigen Kupferionen reduziert werden, wodurch ihre katalytische Aktivität vermindert wird. Durch die im Abgas enthaltenen oxidativen Komponenten wie Sauerstoff und Stickstoffdioxid werden die Kupferionen zu zweiwertigen Kupferionen reoxidiert und gewinnen damit ihre ursprüngliche Aktivität zurück. Hierbei wirkt sich Stickstoffdioxid wegen seines höheren Oxidationsvermögens besonders vorteilhaft aus. Dieses Reaktionsprinzip gilt für alle SCR-aktiven Übergangsmetallionen, die einen solchen Valenzwechsel zulassen. Hierzu gehören Ionen von Vanadium, Chrom, Eisen, Nickel, Kupfer, Cer, Praseodym und Terbium. Besonders geeignet sind Ionen des Eisens, Kupfers und Cers.

Für die Erfindung geeignete Zeolithe sind zum Beispiel Zeolithe aus der Gruppe ZSM-5, A, Beta, X, Y, Ferrierite, Linde Typ L und Faujasit. Diese Zeolithe können auch als Mischung eingesetzt werden.

Besonders bevorzugt wird ein mit Eisen und/oder Kupfer ausgetauschter ZSM-5 Zeolith als Katalysator verwendet. Er besitzt eine hohe Selektivität zu Stickstoff. Nebenpro-

dukte der SCR-Reaktion wie Lachgas (N_2O) treten bei Verwendung eines Fe-ZSM-5 Katalysators nur im geringen Maße auf.

5 Zur Bildung von Stickstoffdioxid, beziehungsweise Erhöhung der Stickstoffdioxid-Menge, im motorischen Abgas kann ein Oxidationskatalysator vor den eigentlichen SCR-Katalysator geschaltet werden. Insbesondere bei Fe-ZSM-5 lassen sich so selbst nach Alterung noch hohe Umsatzraten in der SCR-Reaktion erzielen. Neben Oxidationskatalysatoren können auch andere Stickstoffdioxid erzeugende Einrichtungen, wie elektrische Gasentladungen verwendet werden.

10 Eine vollständige Umsetzung des Stickstoffmonoxid am Oxidationskatalysator zu Stickstoffdioxid ist nicht erwünscht und kann durch entsprechende Beladung und/oder Dimensionierung des Oxidationskatalysators im Vergleich zum Reduktionskatalysator vermieden werden. Als Oxidationskatalysator kann zum Beispiel ein Platinkatalysator auf einem Trägermaterial aus aktivem, gegebenenfalls stabilisierten, Aluminiumoxid eingesetzt werden. Die Konzentration des Platin auf dem Trägermaterial kann zwischen
15 0,1 und 5 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht des Katalysators, betragen. Der Katalysator wird in Form einer Beschichtung auf einen üblichen Wabenkörper aufgebracht. Die Beschichtungskonzentration kann zwischen 50 und 200 g/l des Wabenkörpers gewählt werden, um zu gewährleisten, dass das Abgas hinter dem Oxidationskatalysator etwa 30 bis 70 Vol.-% Stickstoffdioxid enthält. Eine weitere Anpassung der geforderten Produktion von Stickstoffdioxid ist über das Volumen des verwendeten Wabenkörpers möglich.
20

Darüber hinaus ist es Aufgabe des Oxidationskatalysators, das im Abgas enthaltene Kohlenmonoxid und insbesondere die Kohlenwasserstoffe möglichst vollständig zu Kohlendioxid und Wasser umzusetzen, da ansonsten die Kohlenwasserstoffe von dem
25 nachfolgenden Zeolith-Katalysator gespeichert würden. Hiermit wäre die Gefahr einer Verkokung und Deaktivierung des Zeolith-Katalysators verbunden.

Geeignete Oxidationskatalysatoren für die Verwendung in dem erfindungsgemäßen Verfahren sind solche, die als katalytisch aktive Komponenten Platin auf einem hochoberflächigen Trägeroxid, bevorzugt γ -Aluminiumoxid, enthalten. Besonders günstig ist
30 ein mit etwa 5 Gew.-% Siliciumdioxid stabilisiertes Aluminiumoxid.

Der für die selektive katalytische Reduktion benötigte Ammoniak kann dem Abgas vor dem Kontakt mit dem Reduktionskatalysator direkt zugegeben werden. Bevorzugt wird der Ammoniak jedoch an Bord des Fahrzeugs aus einer zu Ammoniak hydrolysierbaren

Verbindung gewonnen. Zu diesem Zweck wird dem Abgas nach der teilweisen Oxidation des Stickstoffmonoxids und vor Kontakt mit dem Reduktionskatalysator die hydrolysierbare Verbindung zugefügt und anschließend das Abgas über einen Hydrolysekatalysator geleitet. Als hydrolysierbare Verbindungen eignen sich Harnstoff oder Ammoniumcarbamat.

Bei dem für das Verfahren benötigten SCR-Katalysator handelt es sich um einen mit den genannten Metallionen ausgetauschten Zeolith-Katalysator. Zu seiner Herstellung können verschiedene Ionenaustauschverfahren eingesetzt werden (Feststoffaustausch, Austausch in wässriger Lösung, Austausch in polarer oder unpolarer organischer Lösung). Dabei erweist sich jedoch die Herstellung von Fe-ZSM-5 als besonders schwierig. Übliche Austauschverfahren in wässriger Lösung haben sich als unbrauchbar erwiesen, da Eisen(III)-Verbindungen durch ihre große Hydrathülle kaum in die Poren eines Zeolithen eindringen können und somit den Austausch in saurer Lösung stark erschweren. Ein Austausch in ammoniakalischen Lösungen erwies sich ebenfalls als ungeeignet, da sich hierbei Eisenhydroxid bildet und ausfällt.

Austausch mit wässrigen Lösungen von Eisen(II)-salzen führen in der Regel zunächst zur Oxydation von Eisen(II) zu Eisen(III), was jedoch durch entsprechende Vorbehandlung des Lösungsmittels mit Inertgasen wie z.B. Stickstoff oder Argon umgangen werden kann. Neben Eisen(II)-sulfat und Eisen(II)-chlorid, sind jedoch nur schwer lösliche Eisensalze verfügbar. Bei Verwendung von Salzen mit geringer Löslichkeit geht der Ionenaustausch nur langsam von statten.

Als einfachste und beste Methode hat sich der Feststoffionenaustausch von Zeolithen mit Fe(II)- und Fe(III)-chlorid herausgestellt. Dabei wird die für einen vollständigen Austausch notwendige Menge Eisensalz zusammen mit dem Zeolithen zu einem homogenen Pulver vermischt. Das Gemisch wird dann unter einem Stickstoffstrom soweit erhitzt, bis der Ionenaustausch einsetzt. Die sich bildende Salzsäure wird mit dem Stickstoffstrom ausgetragen. Erfahrungsgemäß ist der Ionenaustausch bei einer Temperatur von 300° C nach etwa 2 Stunden beendet. Der ausgetauschte Zeolith wird dann mit Wasser gewaschen und bei 120°C getrocknet. Danach kann sich eine erneute Temperung bei 300 °C über 2 Stunden unter Stickstoff anschließen.

Der fertige Zeolith-Katalysator wird bevorzugt in Form einer Beschichtung auf Wabenkörper aus Keramik oder Metall aufgebracht. Hierzu wird das Katalysatorpulver zusammen mit Zirkonylnitrat als Binder in Wasser suspendiert. Mit der resultierenden Beschichtungssuspension können die vorgesehenen Wabenkörper in bekannter Weise

beschichtet werden. Bevorzugt wird hierbei eine Beschichtungskonzentration von bis zu 200 Gramm Katalysatorpulver pro Liter Volumen der Wabenkörper angestrebt. Nach der Beschichtung wird der Wabenkörper zum Beispiel für die Dauer von 4 Stunden bei etwa 300° C calciniert, um das Katalysatorpulver auf dem Wabenkörper zu fixieren und
5 Zirkonylnitrat in Zirkonoxid überzuführen. Ein bevorzugter Katalysator enthält 1 bis 10 Gew.-% Zirkonoxid, bezogen auf das Gesamtgewicht der Beschichtung.

Zur weiteren Erläuterung der Erfindung dienen die Figuren 1 bis 9 sowie die Beispiele.

Es zeigen:

10 **Figur 1:** Schematischer Aufbau eines Abgasreinigungssystems für die Durchführung des Verfahrens bei direkter Zugabe von Ammoniak zum Abgas

Figur 2: Schematischer Aufbau eines Abgasreinigungssystems für die Durchführung des Verfahrens bei Gewinnung des Ammoniaks durch Hydrolyse aus einer Ammoniak spendenden Verbindung

15 **Figur 3:** Stickoxid-Umsetzungsgrad X in Abhängigkeit von der Abgastemperatur für einen frischen Fe-ZSM5 Katalysator bei einer Raumgeschwindigkeit von 30000 h⁻¹ und einem NO/NO₂ Volumenverhältnis von 1:1

Figur 4: Stickoxid-Umsetzungsgrad X in Abhängigkeit von der Abgastemperatur für einen gealterten Fe-ZSM5 Katalysator bei einer Raumgeschwindigkeit von 30000 h⁻¹ und einem NO/NO₂ Volumenverhältnis von 3:1

20 **Figur 5:** Stickoxid-Umsetzungsgrad X in Abhängigkeit von der Abgastemperatur für einen gealterten Fe-ZSM5 Katalysator bei einer Raumgeschwindigkeit von 30000 h⁻¹ und einem NO/NO₂ Volumenverhältnis von 1:1

25 **Figur 6:** Stickoxid-Umsetzungsgrad X in Abhängigkeit von der Abgastemperatur für einen gealterten Fe-ZSM5 Katalysator bei einer Raumgeschwindigkeit von 30000 h⁻¹ und einem NO/NO₂ Volumenverhältnis von 1:3

Figur 7: NO₂-Gehalt im Abgas nach Oxidationskatalysator bei einer Raumgeschwindigkeit von 60000 h⁻¹ und unterschiedlichen Abgastemperaturen

Figur 8: NO₂-Gehalt im Abgas nach Oxidationskatalysator bei einer Raumgeschwindigkeit von 120000 h⁻¹ und unterschiedlichen Abgastemperaturen

Figur 9: NO₂-Gehalt im Abgas nach Oxidationskatalysator bei einer Raumgeschwindigkeit von 180000 h⁻¹ und unterschiedlichen Abgastemperaturen

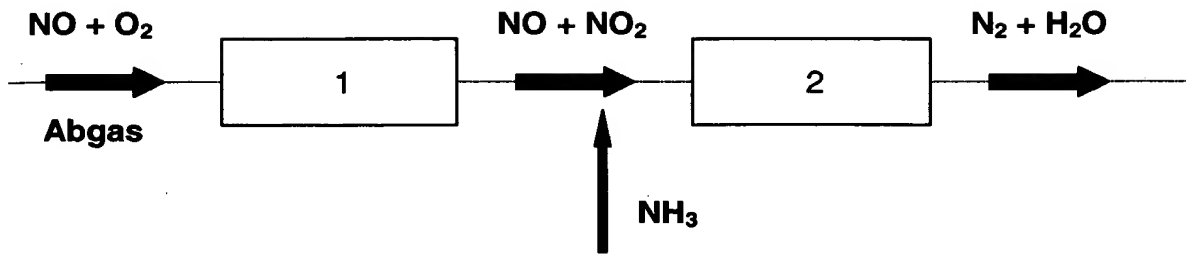
Figur 1 zeigt den schematischen Aufbau eines für das erfindungsgemäße Verfahren geeigneten Abgasreinigungssystems. Es besteht aus einem Oxidationskatalysator (1) und
5 einem nachgeschalteten Reduktionskatalysator (2). In den Oxidationskatalysator tritt das aus dem Verbrennungsmotor kommende Abgas ein, welches unter anderem Stickstoffmonoxid und Sauerstoff enthält. Im Oxidationskatalysator wird ein Teil des Stickstoffmonoxids zu Stickstoffdioxid oxidiert, so dass ein Gemisch aus Stickstoffmonoxid und Stickstoffdioxid den Oxidationskatalysator verlässt. Diesem Gasgemisch wird vor
10 Eintritt in den Reduktionskatalysator Ammoniak als Reduktionsmittel im Molverhältnis NH₃/NO_x von 0,6 bis 1,6. Im Reduktionskatalysator wird dieses Gasgemisch zu Stickstoff und Wasser umgesetzt. Das Molverhältnis NH₃/NO_x wird im folgenden auch als alfa-Wert (α) bezeichnet.

Figur 2 zeigt eine Variante des Abgasreinigungssystems von Figur 1. Statt Ammoniak
15 wird dem Abgas hinter dem Oxidationskatalysator eine zu Ammoniak zersetzbare Verbindung wie zum Beispiel Harnstoff zugefügt. Zur Freisetzung des Ammoniaks ist vor den Reduktionskatalysator ein Harnstoff-Hydrolysekatalysator (3) im Abgasstrom angeordnet, der den Harnstoff zu Ammoniak, Kohlendioxid und Wasser zersetzt.

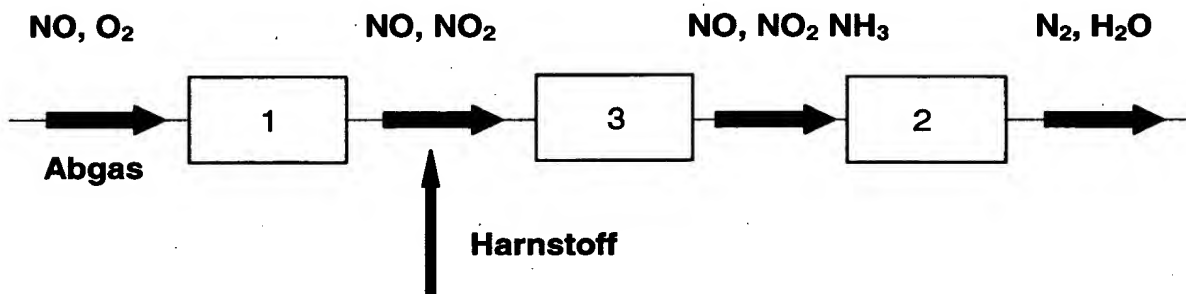
Herstellung von Reduktionskatalysatoren:

20 Für die Anwendung im erfindungsgemäßen Verfahren wurden Fe-ZSM5-Katalysatoren wie folgt hergestellt: Zeolith H-ZSM5 mit einem Modul von 40 (Das Modul eines Zeolithen ist sein Molverhältnis SiO₂/Al₂O₃.) wurde sorgfältig mit FeCl₃ vermischt und anschließend unter einem Stickstoffstrom bei 300° C für die Dauer von 2 Stunden getempert. Die Menge des FeCl₃ wurde dabei so bemessen, dass ein vollständiger Austausch des Zeolithen entsprechend seiner Austauschkapazität stattfand. Der ausgetauschte Zeolith wurde dann mit Wasser gewaschen und bei 120°C getrocknet und danach
25 erneut bei 300°C für die Dauer von 2 Stunden unter Stickstoff behandelt.

Das so gewonnene Katalysatorpulver hatten einen Gehalt an Eisen von 1,7 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht des Pulvers. Das Pulver wurde zusammen mit Zirkonylnitrat als Binder in Wasser dispergiert und zur Beschichtung eines konventionellen Wabenkörpers aus Cordierit mit einer Zelldichte von 62 cm⁻² verwendet. Die Beschichtung wurde für die Dauer von 4 Stunden bei 300° C an Luft calciniert. Die fertige Beschichtung enthielt 196 g/l Katalysatorpulver und 6 g/l Zirkonoxid.
30

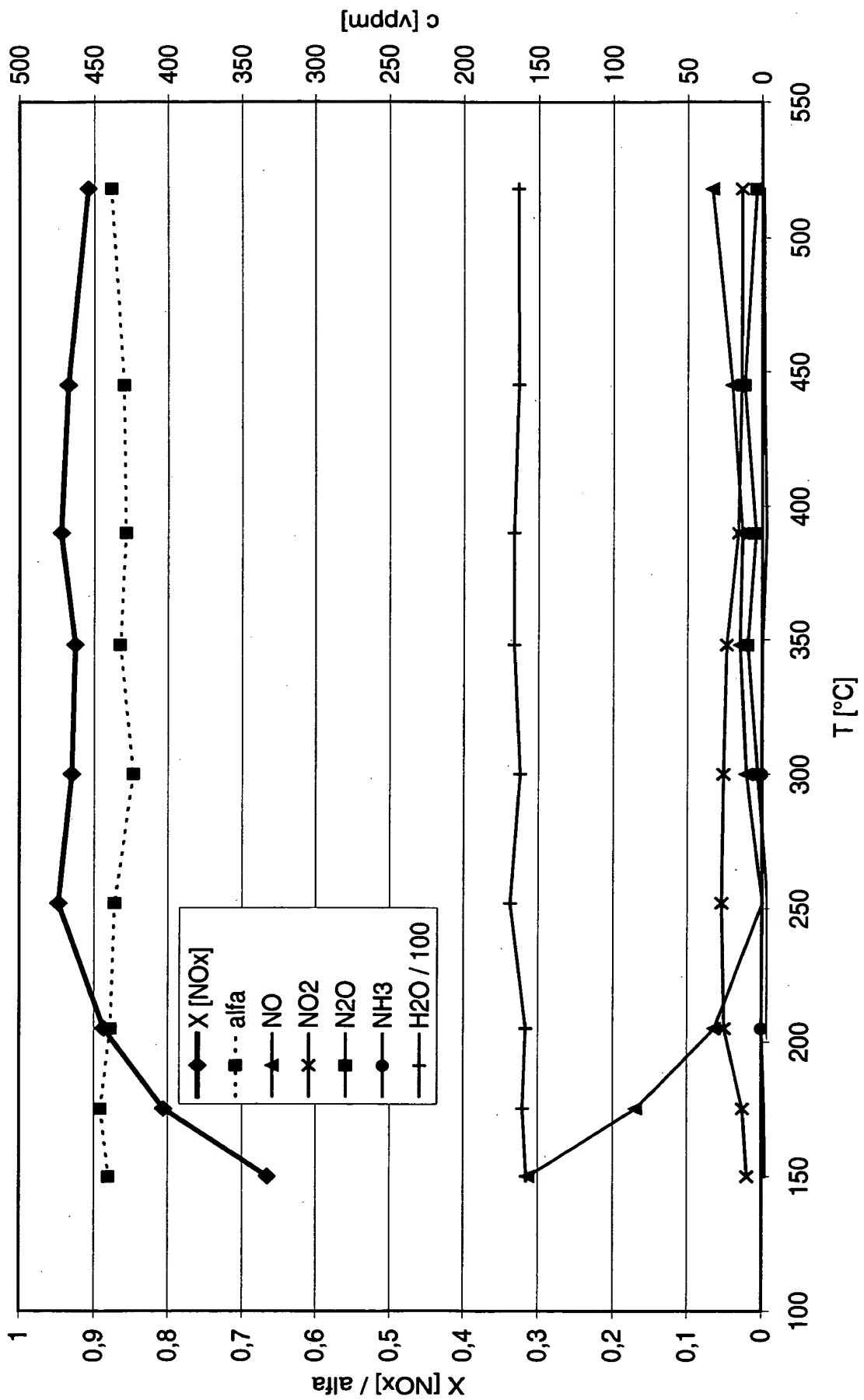


Figur 1

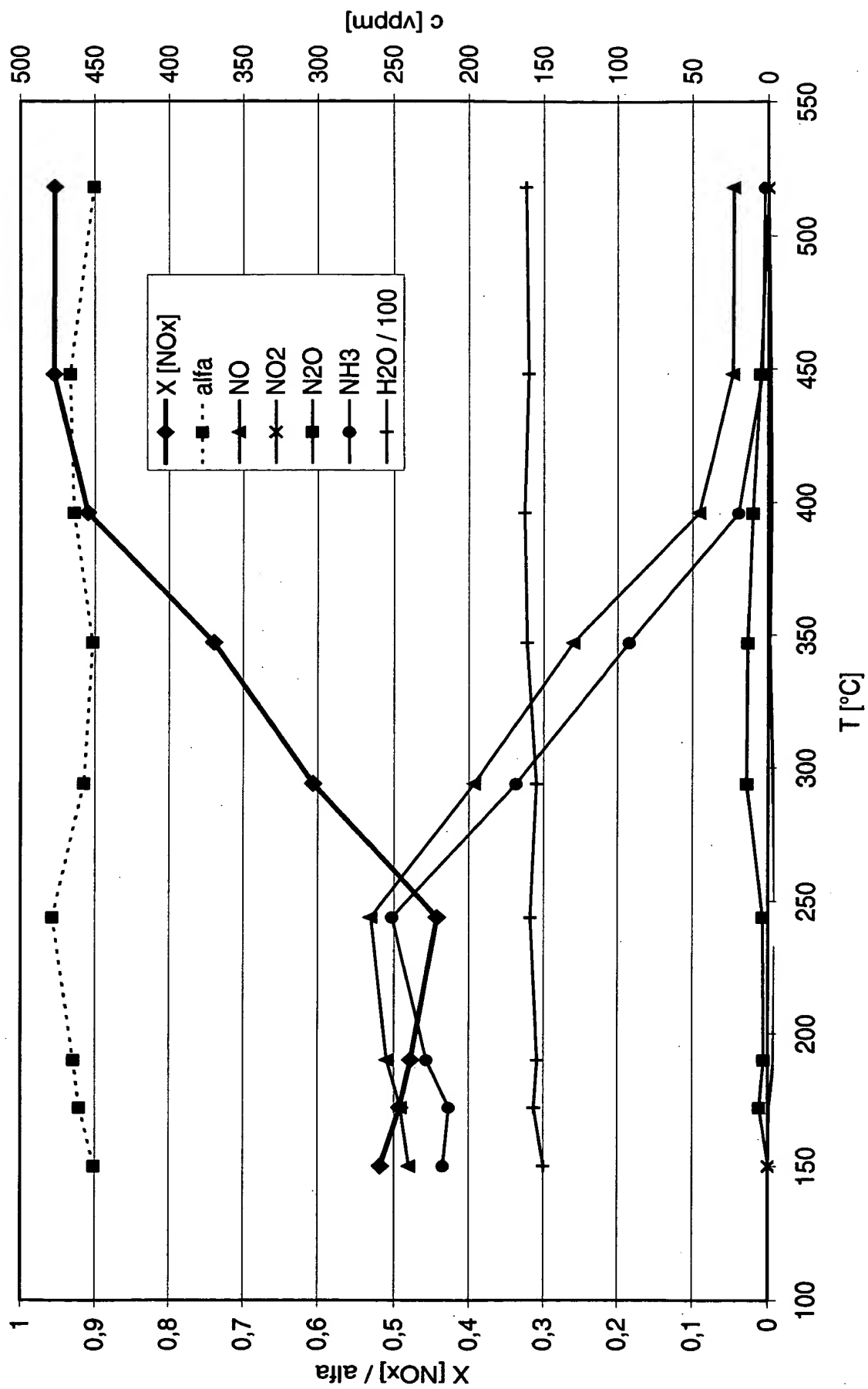


Figur 2

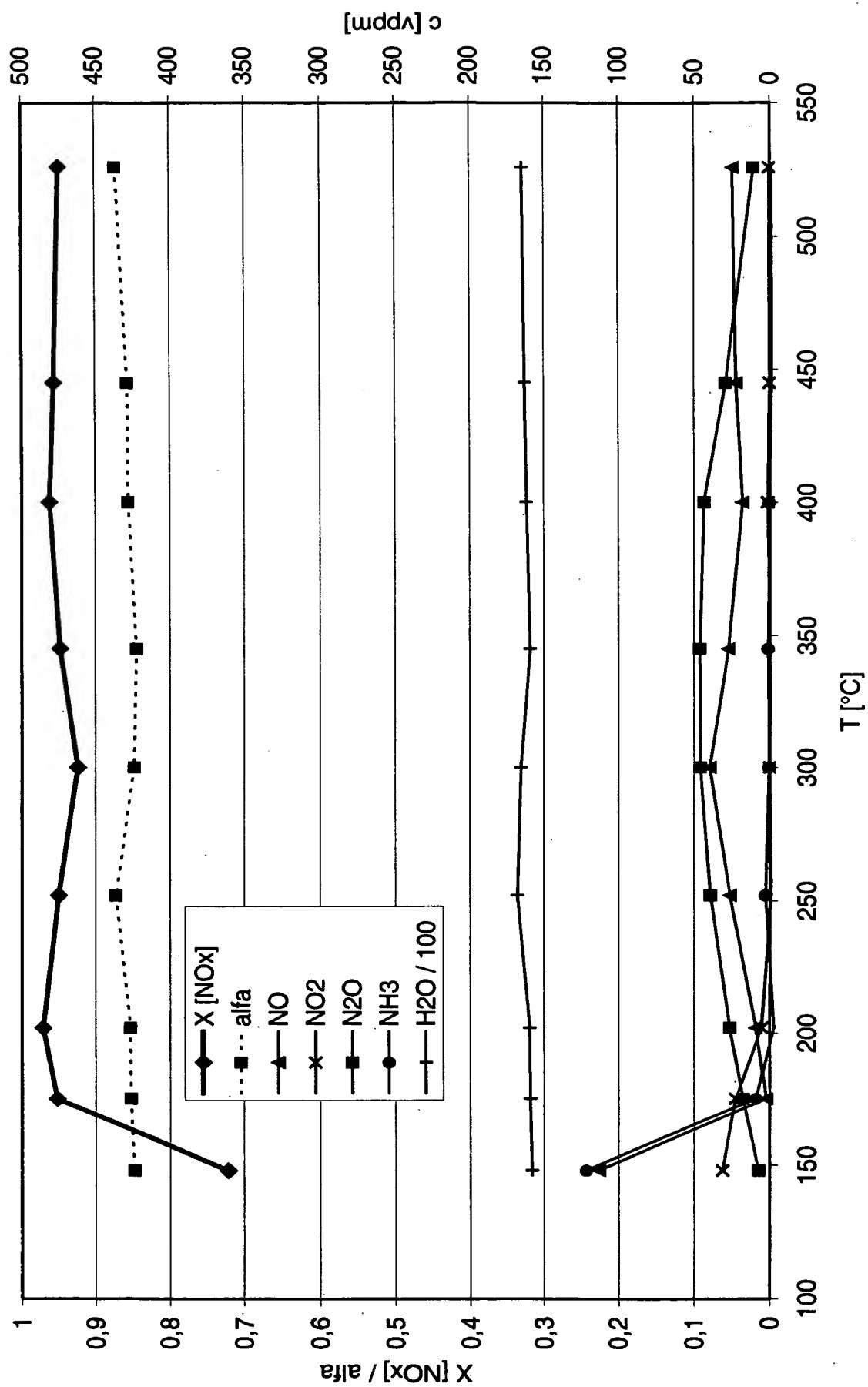
Figur 3



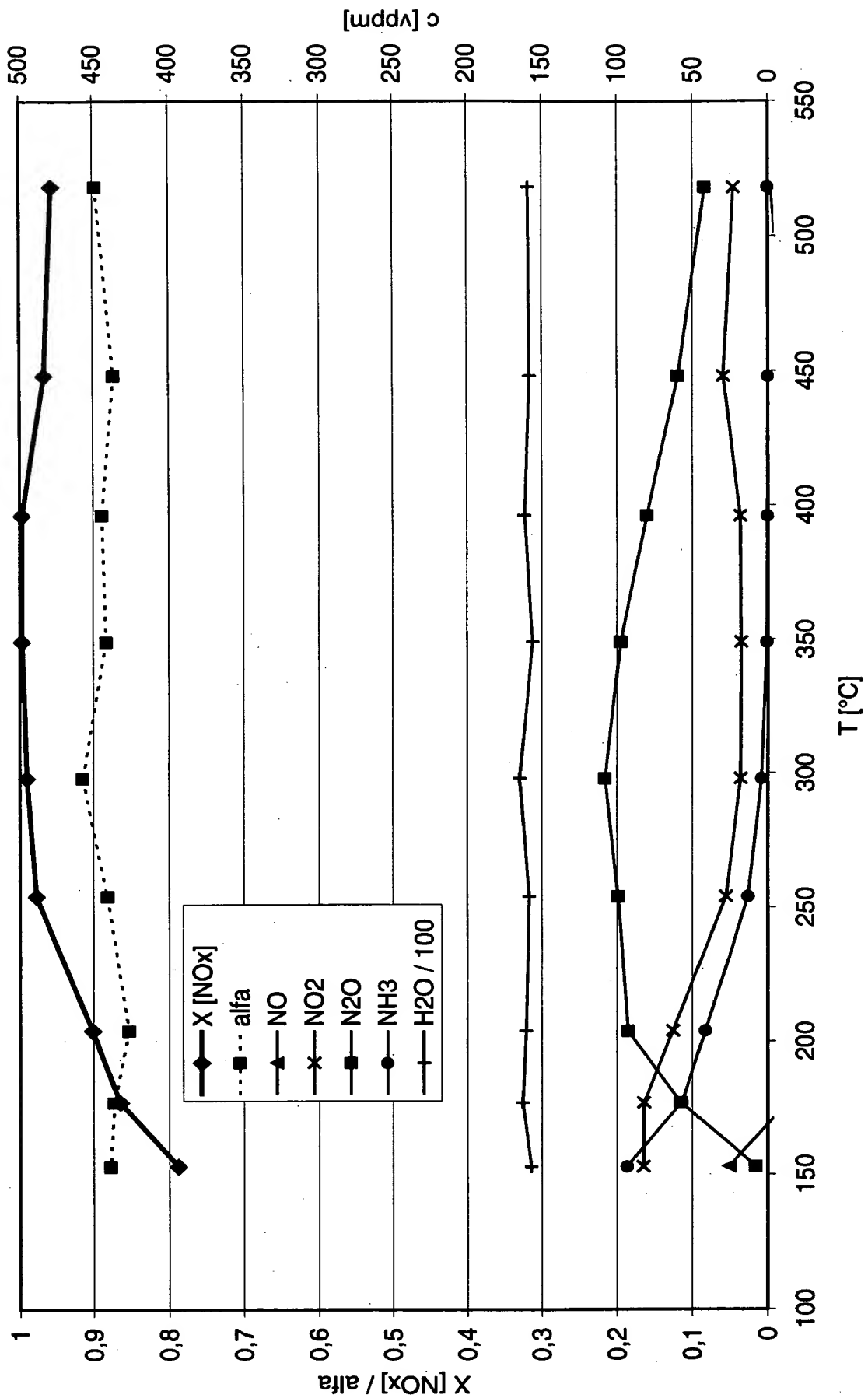
Figur 4



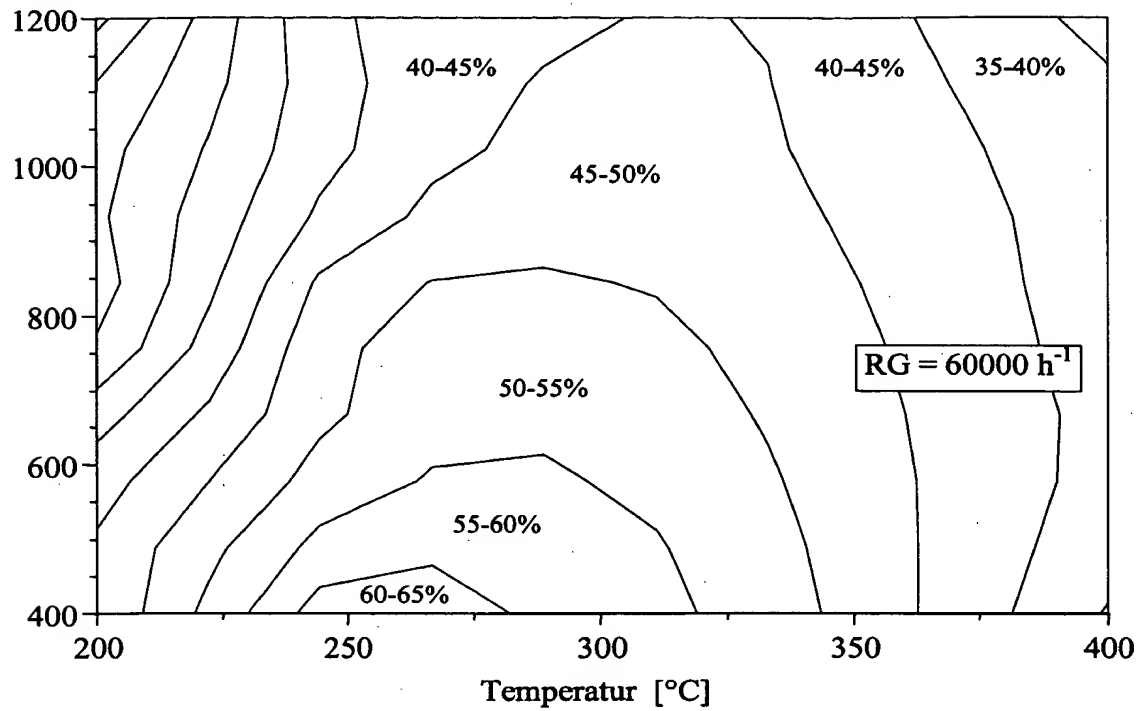
Figur 5



Figur 6

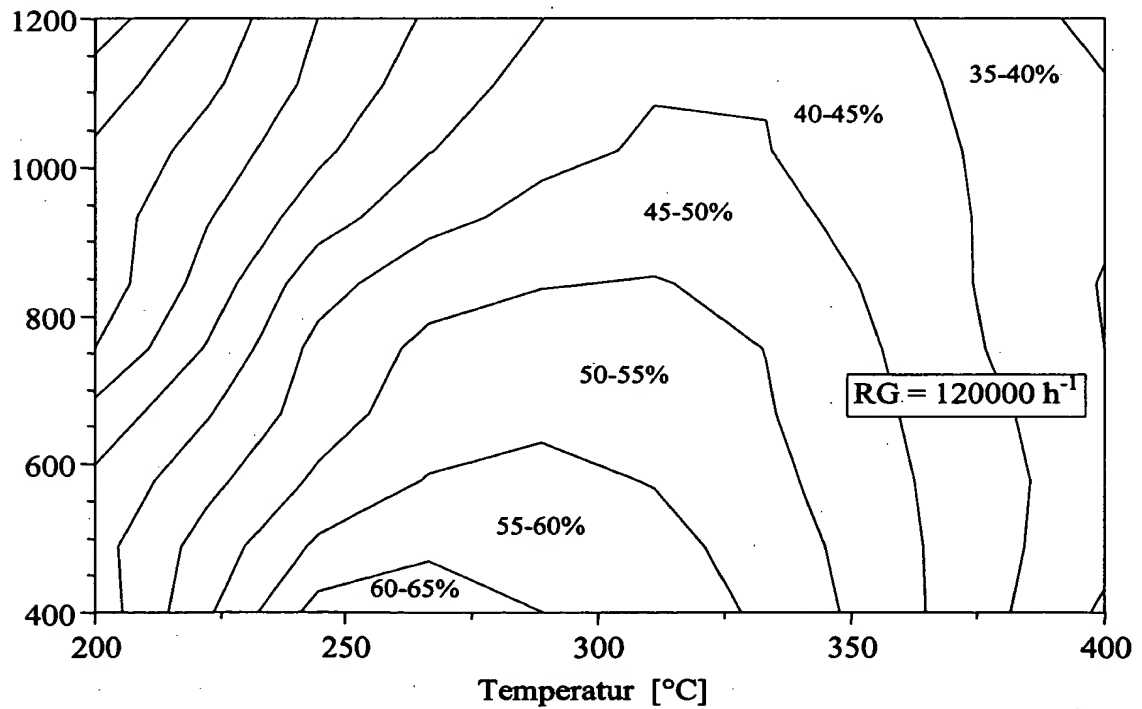


NO Eingangskonzentration [Vol.-ppm]



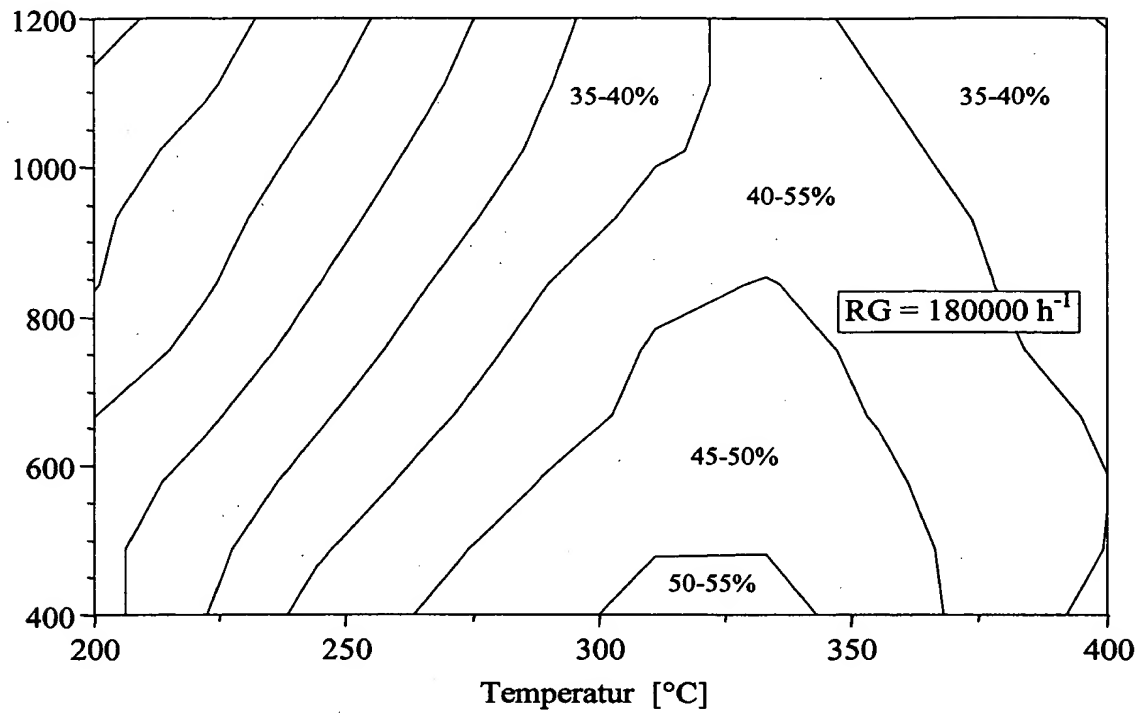
Figur 7

NO Eingangskonzentration [Vol.-ppm]



Figur 8

NO Eingangskonzentration [Vol.-ppm]

**Figur 9**

Beispiel:

Zur Untersuchung im erfindungsgemäßen Verfahren wurden Bohrkern dieser Katalysatoren mit 2,54 cm Durchmesser und 7,62 cm Länge bei einer Raumgeschwindigkeit von 30000 h^{-1} mit folgender Synthesegasmischung beaufschlagt:

- 5 500 Vol.-ppm Stickoxide im Verhältnis NO:NO₂ von 1:1; 3:1 und 1:3
- 450 Vol.-ppm Ammoniak
- 5 Vol.-% Sauerstoff
- 1,3 Vol.-% Wasserdampf
- Rest Stickstoff

10 Die Temperatur des Synthesegases wurde in Stufen von 150 auf 525° C erhöht. Für jede Temperaturstufe wurde die Gaszusammensetzung hinter dem Reduktionskatalysator analysiert.

In Figur 3 sind die Ergebnisse für einen frischen Katalysator dargestellt. Das Volumenverhältnis NO/NO₂ betrug in diesem Fall 1:1.

15 Figuren 4 bis 6 zeigen die Messergebnisse für gealterte Katalysatoren. Zur Alterung wurden die Katalysatoren für die Dauer von 48 Stunden unter hydrothermalen Bedingungen bei einer Temperatur von 650° C gelagert.

Figur 4 zeigt die Ergebnisse für ein Volumenverhältnis NO/NO₂ von 3:1, Figur 5 für ein Volumenverhältnis NO/NO₂ von 1:1 und Figur 6 für ein Volumenverhältnis NO/NO₂ von 1:3. Wie aus diesen Messungen ersichtlich ist, weist der gealterte Katalysator bei einem Volumenverhältnis NO/NO₂ von 1:1 eine bessere Tieftemperaturaktivität (zwischen 150 und 250° C) auf als der frische Katalysator. Bezüglich der Abhängigkeit der katalytischen Aktivität und der Selektivität der Umsetzung zu Stickstoff vom Volumenverhältnis NO/NO₂ stellt ein Wert von etwa 1:1 ein Optimum dar.

25 Das geforderte Volumenverhältnis kann durch einen in den Abgasstrom vor den Reduktionskatalysator eingefügten Oxidationskatalysator (Figuren 1 und 2) eingestellt werden.

Die Figuren 7 bis 9 zeigen Messungen der Stickstoffdioxid-Konzentration hinter einem Platin-Oxidationskatalysator bei Belastung mit einer Synthesegasmischung der folgenden Zusammensetzung:

30

500 Vol.-ppm Stickstoffmonoxid NO

5 Vol.-% Sauerstoff

1,3 Vol.-% Wasserdampf

Rest Stickstoff

- 5 Der Platinkatalysator war auf einem Wabenkörper aus Cordierit mit einer Zelldichte von 62 cm^{-2} in einer Konzentration von 120 g/l aufgebracht. Der Platingehalt des Katalysators betrug 3,2 g Pt pro Liter des Wabenkörpervolumens.

- 10 Die Figuren zeigen, dass das geforderte NO/NO₂-Volumenverhältnis über einen weiten Bereich der Raumgeschwindigkeiten RG zwischen 60000 und 180000 h⁻¹ eingehalten werden kann. Hierbei ist zu berücksichtigen, dass die Abgastemperatur eines Motors mit zunehmender Raumgeschwindigkeit, das heißt bei zunehmender Belastung, ansteigt.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Reduktion der in einem mageren Abgas eines Verbrennungsmotors enthaltenen Stickoxide durch selektive katalytische Reduktion an einem Reduktionskatalysator mittels Ammoniak, wobei ein Teil des im Abgas enthaltenen Stickstoffmonoxids zu Stickstoffdioxid oxidiert wird, bevor das Abgas zusammen mit Ammoniak über den Reduktionskatalysator geleitet wird,
dadurch gekennzeichnet,
dass der Reduktionskatalysator einen mit Übergangsmetallen ausgetauschten Zeolithen enthält und die Oxidation des Stickstoffmonoxids so geführt wird, dass das Abgas vor Kontakt mit dem Reduktionskatalysator 30 bis 70 Vol.-% Stickstoffdioxid enthält.
2. Verfahren nach Anspruch 1,
dadurch gekennzeichnet,
dass die Übergangsmetalle ausgewählt sind aus der Gruppe Vanadium, Chrom, Eisen, Nickel, Kupfer, Cer, Praseodym, Terbium oder Mischungen davon.
3. Verfahren nach Anspruch 2,
dadurch gekennzeichnet,
dass der Reduktionskatalysator einen mit Eisen, Kupfer, Cer oder Mischungen davon ausgetauschten Zeolithen enthält.
4. Verfahren nach Anspruch 3,
dadurch gekennzeichnet,
dass der Reduktionskatalysator mindestens einen Zeolith aus der Gruppe ZSM-5, A, Beta, X, Y, Ferrierite, Linde Typ L und Faujasit enthält.
5. Verfahren nach Anspruch 4,
dadurch gekennzeichnet,
dass der Reduktionskatalysator einen mit Eisen und/oder Kupfer ausgetauschten ZSM-5 Zeolithen enthält.
6. Verfahren nach Anspruch 1,
dadurch gekennzeichnet,
dass die Oxidation des im Abgas enthaltenen Stickstoffmonoxids mit Hilfe eines Oxidationskatalysators vorgenommen wird.

7. Verfahren nach Anspruch 1,
dadurch gekennzeichnet,
dass die Oxidation des im Abgas enthaltenen Stickstoffmonoxids mit Hilfe einer elektrischen Gasentladung vorgenommen wird.
- 5 8. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche,
dadurch gekennzeichnet,
dass der für die selektive katalytische Reduktion benötigte Ammoniak aus einer zu Ammoniak hydrolysierbaren Verbindung gewonnen wird, wozu dem Abgas nach der teilweisen Oxidation des Stickstoffmonoxids und vor Kontakt mit dem
10 Reduktionskatalysator die hydrolysierbare Verbindung zugefügt und anschließend das Abgas über einen Hydrolysekatalysator geleitet wird.
9. Verfahren nach Anspruch 8,
dadurch gekennzeichnet,
dass die zu Ammoniak hydrolysierbare Verbindung Harnstoff oder Ammonium-carbamat ist.
15
10. Reduktionskatalysator für die Verwendung in einem Verfahren nach Anspruch 9,
dadurch gekennzeichnet,
dass er auf einem Wabenkörper eine Beschichtung aus einem mit Eisen ausgetauschten Zeolithen sowie Zirkonoxid als Binder enthält.
- 20 11. Reduktionskatalysator nach Anspruch 10,
dadurch gekennzeichnet,
dass die Beschichtung einen mit Eisen ausgetauschten ZSM-5 Zeolithen enthält.
12. Verfahren zur Herstellung eines Reduktionskatalysators nach einem der Ansprüche 10 oder 11,
25 dadurch gekennzeichnet,
dass der mit Eisen ausgetauschte Zeolith durch Feststoffionenaustausch mit einem Eisen-II-, bzw. Eisen-III-Salz gewonnen und anschließend zusammen mit Zirkonylnitrat in Wasser suspendiert und als Beschichtung auf einen Wabenkörper aufgezogen und die Beschichtung abschließend an Luft calciniert wird.

Zusammenfassung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Reduktion der in einem mageren Abgas eines Verbrennungsmotors enthaltenen Stickoxide durch selektive katalytische Reduktion an einem Reduktionskatalysator mittels Ammoniak, wobei ein Bruchteil des im Abgas enthaltenen Stickstoffmonoxids zu Stickstoffdioxid oxidiert wird, bevor das Abgas zusammen mit Ammoniak über den Reduktionskatalysator geleitet wird. Das Verfahren ist dadurch gekennzeichnet, dass der Reduktionskatalysator einen mit Übergangsmetallen ausgetauschten Zeolithen enthält und die Oxidation des Stickstoffmonoxids so geführt wird, dass das Abgas vor Kontakt mit dem Reduktionskatalysator 30 bis 70 Vol.-% Stickstoffdioxid enthält.